

B1

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

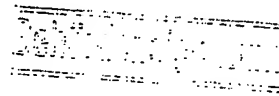


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 37 25 030 A 1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C 07 C 143/11**  
B 01 F 17/02  
C 11 D 1/29

②① Aktenzeichen: P 37 25 030.2  
②② Anmeldetag: 29. 7. 87  
④③ Offenlegungstag: 9. 2. 89



DE 37 25 030 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Fabry, Bernd, Dr., 4052 Korschenbroich, DE; Piorr,  
Robert, Dr., 4030 Ratingen, DE; Schumacher, Astrid,  
4000 Düsseldorf, DE

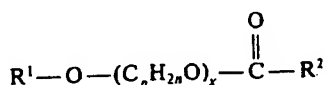
⑤④ **Oberflächenaktive Hydroxysulfonate**

Wäßrige Lösungen oberflächenaktiver Hydroxysulfonate werden erhalten durch Umsetzung ungesättigter Fettalkyl- oder Fettalkylpolyoxyalkylester, z. B. von Oleylacetat oder Oleylpolyoxyethyl-acetat, mit Schwefeltrioxid, Eintragen des Umsetzungsproduktes in wäßriges Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxid und Erwärmen der Lösung bis zur Hydrolyse der enthaltenen Ester- und Sulfongruppen.

DE 37 25 030 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen von oberflächenaktiven Hydroxysulfonaten, dadurch gekennzeichnet, daß man einen ungesättigten Fettalkyl- oder Fettalkylpolyoxyalkyl-ester der Formel (I)



in welcher  $R^1$  eine lineare Alkenylgruppe mit 16–22 C-Atomen oder eine überwiegend aus Oleyl-, Palmitoleyl-, Linoleyl-, Gadoleyl- und/oder Erucylgruppen bestehende Fettalkylgruppe,  $n$  eine Zahl von 2 bis 4,  $x=0$  oder eine Zahl bis 30 und  $R^2CO$  eine Acylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, mit Schwefeltrioxid umgesetzt, das Umsetzungsprodukt in die wäßrige Lösung von 1 bis 2,5 Mol Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxid pro Mol angelagertes  $SO_3$  einträgt und die Lösung bis zur Hydrolyse der enthaltenen Ester- und Sulfongruppen erwärmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $n=2$  und  $x=0$  oder eine Zahl bis 10 ist.

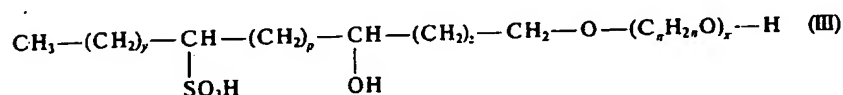
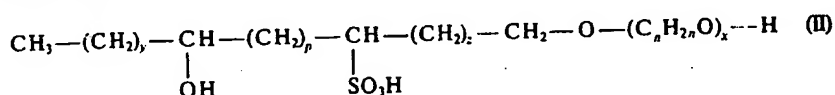
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2CO$  eine Acetylgruppe ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Schwefeltrioxid bei Temperaturen von 20 bis 50° C mit einem Gemisch aus  $SO_3$  und Luft oder Inertgas mit einem Gehalt von 1 bis 10 Vol%  $SO_3$  durchgeführt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  eine Oleylgruppe oder ein überwiegend aus Oleylgruppen bestehender Fettalkylrest ist.

6. Oberflächenaktive Hydroxysulfonate und deren Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze wie sie erhalten werden nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5.

7. Gemisch oberflächenaktiver Hydroxysulfonate, das ganz oder überwiegend aus Verbindungen der Formel (II) oder (III)



oder deren Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalzen zusammengesetzt ist, wobei  $y$  und  $z=0$  oder Zahlen von 1 bis 18,  $p=0,1$  oder 2 und die Summe  $(y+z+p)$  eine Zahl von 12 bis 18 und  $x=0$  oder eine Zahl bis 30 sein kann.

8. Verwendung von wäßrigen Lösungen der Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß Anspruch 6 und 7 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

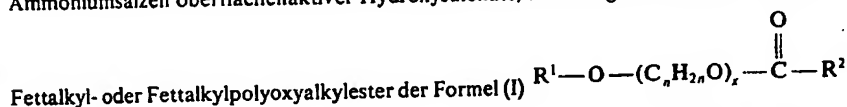
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen oberflächenaktiver Hydroxysulfonate aus ungesättigten Fettalkoholen mit 16–22 C-Atomen und deren Oxalkylaten durch Sulfonierung von Estern niederer Alkansäuren dieser Alkohole und Oxethylate und Hydrolyse der Sulfon- und Estergruppen.

Ungesättigte Fettalkohole und deren Oxalkylierungsprodukte werden bei der Umsetzung mit Schwefeltrioxid sowohl an der Doppelbindung sulfoniert als auch an der Hydroxylgruppe sulfatiert. Da Sulfonattenside eine hohe Stabilität gegen Hydrolyse aufweisen, während Sulfattenside in saurem wässrigem Medium leicht hydrolytisch gespalten werden, bestand die Aufgabe, aus ungesättigten Fettalkoholen und deren Oxalkylaten einheitliche, von Sulfatestergruppen freie und gegen Hydrolyse stabile Tenside herzustellen.

Es war bereits in DE-A-33 31 513 vorgeschlagen worden, aus den Niedrigalkylethern ungesättigter Fettalkohole und Fettalkoholpolyalkylenglycolether durch Sulfonierung hydrolysestabile Ethersulfonate herzustellen. Nunmehr wurde ein noch einfacheres Verfahren zur Herstellung von Sulfonattensiden aus ungesättigten Fettalkoholen gefunden:

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen oberflächenaktiver Hydroxysulfonate, dadurch gekennzeichnet, daß man einen ungesättigten



in welcher  $R^1$  eine lineare Alkylgruppe mit 16–22 C-Atomen oder eine überwiegend aus Oleyl-, Palmitoleyl-,

Linoleyl, Gadoleyl- und/oder Erucylgruppen bestehende Fettalkylgruppe,  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 4,  $x=0$  oder eine Zahl bis 30 und  $R^2CO$  eine Acylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, mit Schwefeltrioxid umgesetzt, das Umsetzungsprodukt in die wäßrige Lösung von 1–2,5 Mol Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxid pro Mol angelagertes  $SO_3$  einträgt und die Lösung bis zur Hydrolyse der enthaltenen Ester- und Sultongruppen erwärmt.

Hydroxysulfonate mit besonders günstigen oberflächenaktiven Eigenschaften werden erhalten, wenn zur Sulfonierung ein ungesättigter Fettalkohol- oder Fettalkylpolyoxyalkyl-ester der Formel (I), in der  $n=2$  und  $x=0$  oder eine Zahl bis 10 ist, d. h. ein Ester eines ungesättigten Fettalkohols oder eines Anlagerungsprodukts von bis zu 10 Mol Ethylenoxid an einen ungesättigten Fettalkohol eingesetzt wird. Die Gruppe  $R^2-CO$  kann eine Formyl-, Acetyl-, Propionyl oder Butyrylgruppe sein; bevorzugt ist die Acetylgruppe. Die Gruppe  $R^1$  ist bevorzugt eine Oleylgruppe oder ein überwiegend aus Oleylgruppen bestehender Fettalkylrest.

Die Sulfonierung der ungesättigten Fettalkyl- oder Fettalkylpolyoxyalkyl-ester der Formel (I) wird bevorzugt mit gasförmigem Schwefeltrioxid bei Temperaturen von 10–80°C durchgeführt. Bevorzugt wird die Sulfonierung bei niedrigen Temperaturen von 20–50°C mit einem Gemisch aus  $SO_3$  und Luft oder Inertgas, z. B. Stickstoff, mit vorzugsweise 1–10 Vol.%  $SO_3$ , durchgeführt. Die Umsetzung mit Schwefeltrioxid (Sulfonierung) läßt sich in üblichen, für die Sulfatierung von Fettalkoholen oder die Sulfonierung von Fettsäureestern, Alkylbenzol oder Olefinen geeigneten und gebräuchlichen Reaktoren, bevorzugt vom Typ der Fallfilmreaktoren, kontinuierlich durchführen.

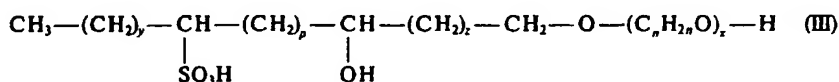
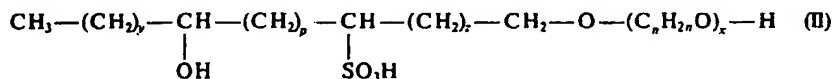
Das rohe Sulfonierungsprodukt wird in eine wäßrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids oder von Ammoniumhydroxid eingetragen, wobei dieses in einer Menge von 1–2,5 Mol pro Mol angelagerten Schwefeltrioxids vorliegen sollte. Das Alkalihydroxid dient der Neutralisation des Sulfonierungsproduktes und der Überschuß an Alkali ist erforderlich, um das im Sulfonierungsprodukt gelöste, gasförmige  $SO_3$  zu neutralisieren und einen Alkaliüberschuß aufrechtzuerhalten, der die anschließende Hydrolysestufe katalysiert. Als Neutralisationsbase wird bevorzugt Natriumhydroxid eingesetzt.

Die Konzentration der Neutralisationsbase in Wasser wird bevorzugt so gewählt, daß das Endprodukt eine noch fließfähige oder pumpbare Lösung bildet.

Das Sulfonierungsprodukt enthält neben ungesättigten Estersulfonsäuren vor allem Sultone. Unter den Bedingungen der Sulfonierung kommt es zu einer Isomerisierung der ungesättigten Fettalkyl- oder Fettalkylpolyoxyalkylester der Formel (I), wobei die Position der olefinischen Doppelbindungen sich statistisch über die Alkenylgruppe verteilt. Bei der Reaktion des  $SO_3$  mit der olefinischen Doppelbindung entstehen wahrscheinlich zunächst 1,2-Sultone, die sehr schnell zu 1,3-Sultonen und langsamer zu 1,4-Sultonen, bei höherem Temperaturen auch zu ungesättigten Sulfonsäuren isomerisieren.

Zur Überführung der bei der Sulfonierung primär gebildeten Sultone in Hydroxysulfonate ist es erforderlich, die wäßrige Lösung einer Hydrolysestufe zu unterwerfen. Die Hydrolyse wird durch Erwärmen der Lösung bis zur völligen Zerstörung der enthaltenen Sultongruppen durchgeführt. Dabei werden auch die enthaltenen Estergruppen hydrolysiert. Die für die Hydrolyse der Ester- und Sultongruppen erforderliche Zeit ist von den Hydrolysebedingungen abhängig. So läßt sich z. B. bei Siedetemperatur unter Normaldruck in 4 Stunden, bei höherer Temperatur unter Druck aber in erheblich kürzerer Zeit eine vollständige Hydrolyse zum Hydroxysulfonat erreichen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate sind daher ganz oder überwiegend aus Verbindungen der Formel (II) oder (III)



oder deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen zusammengesetzt, wobei  $y$  und  $z=0$  oder Zahlen von 1 bis 18,  $p=0,1$  oder 2 und die Summe  $(y+z+p)$  eine Zahl von 12 bis 18,  $x=0$  oder eine Zahl bis 30 und  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 4 sein kann. Solche Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate sind daher ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die oberflächenaktiven Hydroxysulfonate, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, fallen in Form von dunkel- bis hellgelben, wäßrigen, alkalischen Lösungen der Alkalisalzen an. Diese könne, wenn dies gewünscht wird, mit Wasserstoffperoxidlösung oder Alkalihypochlorit-Lösung ("Chlorlauge" in bekannter Weise gebleicht werden. Der pH-Wert der Lösungen kann unter Verwendung von z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Citronensäure oder Milchsäure neutral eingestellt werden. Zur Stabilisierung gegen Bakterienbefall empfiehlt sich eine Konservierung, z. B. mit Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat, Sorbinsäure oder anderen bekannten Konservierungsstoffen.

Die als Ausgangsprodukte zu verwendenden Fettalkyl- oder Fettalkylpolyoxyalkyl-ester der Formel (I) sind nach literaturbekannten Verfahren zugänglich: Ihre Herstellung geht aus von ungesättigten Fettalkoholen, z. B. von Oleylalkohol oder technischen, überwiegend aus Oleylalkohol, Palmitoleylalkohol, Linoleylalkohol, Gadoleylalkohol oder Erucylalkohol bestehenden Alkoholschnitten. Geringe Anteile an gesättigten Alkoholen, z. B. an Cetyl- und Stearylalkohol sind tragbar, vor allem wenn die daraus durch Oxalkylierung hergestellten Produk-

te selbst wasserlöslich sind. Geeignete ungesättigte Alkohole sind durch Hydrierung von Ölsäure oder von technischen Oleinsäuren herstellbar und im Handel erhältlich. Bevorzugt werden technische Cetyl-Oleyl- und Oleyl-Linoleyl-alkoholschnitte mit einer Jodzahl im Bereich von 70 bis 130 eingesetzt.

Die Oxalkylierung ungesättigter Alkohole mit Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Gemischen dieser Alkylenoxide ist ein bekanntes großtechnisches Verfahren. Dabei werden Gemische homologer Oxalkylate erhalten, deren mittlerer Oxalkylierungsgrad  $x$  der molaren Menge des angelagerten Alkenyloxids entspricht.

Bevorzugt werden die nicht oxalkylierten ungesättigten Alkohole oder die Anlagerungsprodukte von bis zu 10 Mol Ethylenoxid verwendet.

Die Veresterung der endständigen Hydroxylgruppe der ungesättigten Alkohole und/oder deren Oxalkylate erfolgt nach ebenfalls literaturbekannten Methoden. Sie kann z. B. durch Umsetzung mit einer Carbonsäure der Formel  $R^2\text{-COOH}$  in Gegenwart eines Katalysators, z. B. konzentrierter Schwefelsäure (ca. 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Mol Alkohol) oder Zinnschliff (ca. 0,05 bis 0,1 Mol pro Mol Alkohol) in der Siedehitze unter Abschneidung des Reaktionswassers erfolgen. Die Veresterung kann aber auch durch Umsetzung mit einem Carbonsäureanhydrid der Formel  $R^2\text{COOCOR}^2$  unter bekannten Bedingungen durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, für die Veresterung die Carbonsäure oder das Carbonsäureanhydrid in einem molaren Überschuß von ca. 10 bis 20 Mol% einzusetzen. Die Veresterung mit einem Carbonsäureanhydrid ist in der Regel in einer Zeit von 2 bis 4 Stunden, etwa bei einer Temperatur die der Siedetemperatur der Carbonsäure entspricht, weitgehend abgeschlossen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Hydroxysulfonate weisen eine hohe Oberflächenaktivität und gute anwendungstechnische Tenseideigenschaften auf. Besonders günstig ist das Schäumvermögen der Alkali- und Ammoniumsalze, welches das von Alphasulfatfettsäureestern und Alkylbenzolsulfonaten zum Teil deutlich übertrifft. Die Erdalkalisalze sind relativ schaumarme Tenside. Auch das textile Netzvermögen ist stark ausgeprägt, so daß die Produkte sowohl als technische Netzmittel als auch für die Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet erscheinen. Besonders hervorzuheben ist die Hydrolysestabilität, auch im sauren Medium, was den Anwendungsbereich z. B. gegenüber Fettalkoholsulfaten und Alkylethersulfaten erheblich ausweitet.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern:

#### Beispiele

##### 1.1 Oleylacetat (technisch)

Ein technischer Oleylalkohol (HD-Ocenol® 90/95, Jodzahl 94, Hydroxylzahl 210) wurde mit Essigsäureanhydrid (20 Mol% Überschuß) bei 118°C 4 Stunden umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Eiswasser gegossen und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Dann wurde der erhaltene Rohester getrocknet und durch Destillation gereinigt. Der erhaltene Ester hatte eine Jodzahl von 83, eine Resthydroxylzahl von 0,9.

##### 1.2 Herstellung des Hydroxysulfonats

###### 1.2.1 Sulfonierung mit 1 Mol $\text{SO}_3$

In einem 800-ml-Standreaktor mit Mantelkühlung wurden 310 g (1 Mol) des Oleylacetats aus 1.1 vorgelegt und bei 30°C mit 80 g (1 Mol)  $\text{SO}_3$  sulfoniert. Das  $\text{SO}_3$  wurde durch Erhitzen aus einer entsprechenden Menge Oleum ausgetrieben, mit  $\text{N}_2$  auf eine Konzentration von 5 Mol% verdünnt und innerhalb von 32 Minuten in das Oleylacetat eingeleitet, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches durch Kühlung auf Werte unterhalb 40°C gehalten wurde.

Nach der Sulfonierung wurde das Reaktionsgemisch auf 10°C abgekühlt und in eine verdünnte Lösung von 84 g (2,1 Mol) NaOH in 1500 g Wasser eingerührt. Dieses Gemisch wurde dann 4 Stunden auf dem Dampfbad bei 95 bis 100°C hydrolysiert. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde durch Zugabe von HCl-Lösung der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 7,0 eingestellt.

Das erhaltene Produkt hatte folgende Kennzahlen:

Aniontensid (Zweiphasentitrationsmethode nach Einheitsmethode DGF-H-III-10):	0,517 mval/g
Unsulfurierte Anteile (DGF-G-III-6b):	4,0 Gew.-%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ :	2,0 Gew.-%
$\text{CH}_3\text{COONa}$ :	6,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl (1-cm-Küvette):	82

(nach 30 Minuten Belichtung mit 2%iger wäßriger Lösung von Natriumhypochlorit)

###### 1.2.2 Sulfonierung mit 1,3 Mol $\text{SO}_3$

Versuch 1.2.1 wurde wiederholt, wobei 1,3 Mol  $\text{SO}_3$  (104 g) innerhalb 30 Minuten in das Oleylacetat eingeleitet wurden. Das erhaltene Hydroxysulfonat hatte die folgenden Kennzahlen:

# OS 37 25 030

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,594 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	2,0 Gew.-%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	2,0 Gew.-%
CH <sub>3</sub> COONa:	6,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	280

5

(Die Messung der Klett-Farbzahl erfolgte bei einer Konzentration von 5 Gew.-% Aniontensid, bei pH = 7 unter Verwendung einer 1-cm-Küvette und eines Blaufilters (400 bis 465 µm))

10

## 1.2.3 Sulfonierung mit 1,8 Mol SO<sub>3</sub>

Versuch 1.2.1 wurde wiederholt, wobei 1,8 Mol SO<sub>3</sub> (144 g) innerhalb 40 Minuten in das Oleylacetat eingeleitet wurden. Das erhaltene Hydroxysulfonat hatte die folgenden Kennzahlen:

15

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,723 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	2,0 Gew.-%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	2,0 Gew.-%
CH <sub>3</sub> COONa:	4,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	425

20

## 1.2.4 Sulfonierung gemäß 1.2.1 bei 50 bis 60°C

Versuch 1.2.1 wurde wiederholt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches während der SO<sub>3</sub>-Einleitung in einem Bereich zwischen 50 und 60°C gehalten wurde. Das dabei erhaltene Hydroxysulfonat hatte die folgenden Kennzahlen:

25

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,516 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	4,0 Gew.-%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	5,0 Gew.-%
CH <sub>3</sub> COONa:	4,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	140

30

35

## 1.2.5 Herstellung im Fallfilmreaktor

In einem kontinuierlich arbeitenden Fallfilmreaktor wurden 3,1 kg (10 Mol) Oleylacetat (nach 1.1) bei 30°C mit einem Durchsatz von 10 g/min mit SO<sub>3</sub> im Molverhältnis Oleylacetat: SO<sub>3</sub> = 1 : 1,3 zur Reaktion gebracht. Das rohe Sulfonierungsprodukt wurde kontinuierlich in verdünnte wäßrige Natronlauge eingerührt und dann wie unter 1.2.1 hydrolysiert und aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt hatte folgende Kennzahl:

40

Aniontensid (DGF-H-III-10):	1,498 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	5,0 Gew.-%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	1,0 Gew.-%
CH <sub>3</sub> COONa:	5,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	48

45

(nach Belichtung mit 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

50

## 1.2.6 Neutralisation mit Calciumhydroxid

Versuch 1.2.2. wurde wiederholt, wobei das Reaktionsgemisch nach der Sulfonierung abgekühlt und in eine verdünnte Lösung von 155 g (2,1 Mol) Ca(OH)<sub>2</sub> in 1500 g Wasser eingerührt wurde. Das Gemisch wurde dann 8 Stunden auf dem Dampfbad bei 95 bis 100°C hydrolysiert und das ausgefallene unlösliche Calciumsulfat abfiltriert. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde durch Zugabe von verdünnter Salzsäure der pH-Wert des Reaktionsgemischs auf 7,0 eingestellt. Das Produkt hatte folgende Kennzahlen:

55

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,521 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	4 Gew.-%
CaSO <sub>4</sub> :	0 Gew.-%
CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca:	6 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	200

60

65

## 1.2.7 Neutralisation mit Ammoniak

Versuch 1.2.2. wurde wiederholt, wobei das Reaktionsgemisch nach der Sulfonierung abgekühlt und in eine verdünnte Lösung von 36 g  $\text{NH}_3$  (2,1 Mol) in 1500 g Wasser eingerührt wurde. Das Gemisch wurde dann 8 Stunden auf dem Dampfbad bei 95 bis 100°C hydrolysiert. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde durch Zugabe von verdünnter Salzsäure der pH-Wert des Reaktionsgemischs auf 7,0 eingestellt. Das Produkt hatte folgende Kennzahlen:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,419 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	5 Gew.-%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :	4 Gew.-%
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :	1 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	200

## 2.1 Oleyl-oxyethyl(1 EO)-acetat

Ein technischer Oleylalkohol (gemäß Beispiel 1.1) wurde nach bekanntem Verfahren (Na-methylat als Katalysator, 170°C) mit 1 Mol Ethylenoxid pro Mol Oleylalkohol oxethyliert. Das Oxethylat wurde analog Beispiel 1.1 in das Acetat überführt.

## 2.2 Herstellung des Hydroxysulfonats

Ausgehend von 230 g des Produkts nach Beispiel 2.1 wurde durch Sulfonierung analog Beispiel 1.2.1 mit 1,2 Mol  $\text{SO}_3$  pro Mol Oleyl-oxyethyl-acetat, die innerhalb 12 Minuten eingeleitet wurden und Aufarbeitung gemäß Beispiel 1.2.1 ein Hydroxysulfonat mit den folgenden Kennzahlen erhalten:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,487 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	3,0 Gew.-%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ :	3,0 Gew.-%
$\text{CH}_3\text{COONa}$ :	4,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	114

## 3.1. Oleyl-polyoxyethyl(5 EO)-acetat

Analog Beispiel 2.1 wurden an einen technischen Oleylalkohol (gemäß Beispiel 1.1) 5 Mol Ethylenoxid angelagert. Das Oxethylat wurde dann, ebenfalls analog Beispiel 1.1 in das Acetat überführt.

## 3.2 Herstellung des Hydroxysulfonats

Ausgehend von 320 g des Oleyl-polyoxyethyl(5 EO)-acetats nach Beispiel 3.1 wurde durch Sulfonierung analog Beispiel 1.2.1 mit 1,3 Mol  $\text{SO}_3$  pro Mol des Oleyl-polyoxyethyl(5 EO)-acetats, die innerhalb von 11 Minuten eingeleitet wurden und Aufarbeitung gemäß Beispiel 1.2.1 ein Hydroxysulfonat mit den folgenden Kennzahlen erhalten:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,362 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	6,0 Gew.-%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ :	3,0 Gew.-%
$\text{CH}_3\text{COONa}$ :	3,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	21

## 4.1 Oleyl-polyoxyethyl(10 EO)-acetat

Analog Beispiel 2.1 wurde an einen technischen Oleylalkohol (gemäß Beispiel 1.1) 10 Mol Ethylenoxid angelagert. Das Oxethylat wurde dann, ebenfalls analog Beispiel 1.1 in das Acetat überführt.

## 4.2 Herstellung des Hydroxysulfonats

Ausgehend von 540 g des Oleyl-polyoxyethyl(10 EO)-acetats nach Beispiel 4.1 wurde durch Sulfonierung analog Beispiel 1.2.1 mit 1,3 Mol  $\text{SO}_3$  pro Mol Oleyl-polyoxyethyl(10 EO)-acetat, die innerhalb von 15 Minuten eingeleitet wurden und Aufarbeitung analog Beispiel 1.2.1 ein Hydroxysulfonat mit den folgenden Kennzahlen hergestellt:

Aniontensid (DGF-H-III-10):	0,242 mval/g
Unsulfierte Anteile (DGF-G-III-6b):	6,0 Gew.-%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ :	3,0 Gew.-%
$\text{CH}_3\text{COONa}$ :	3,0 Gew.-%
Klett-Farbzahl:	19

## 5. Anwendungstechnische Prüfungen

Die Hydroxysulfonate der Beispiel 1 bis 4 wurden anwendungstechnisch bezüglich der Schäumeigenschaften und des Netzvermögens geprüft.

## Schäumvermögen

Das Schäumvermögen wurde in der Weise bestimmt, daß 100 ml einer Lösung von 1 g/l des Aniontensids in einem 250-ml-Schüttelzylinder unter definierten Bedingungen geschüttelt wurden. Es wurde das Schaumvolumen über der Lösung nach 0, 1, 3 und 5 Minuten nach dem Schütteln abgelesen. Die Bestimmung erfolgt bei 20°C in entsalztem Wasser (0° dH).

## Netzvermögen

Das Netzvermögen wurde nach DIN 53901 "Bestimmung des Netzvermögens nach der Tauchnetzmethode" bestimmt. Es kamen Lösungen von 1 g/l Aniontensid bei 20°C in entsalztem Wasser (0° dH) zur Anwendung. Als Maß für die Netzwirkung dient die Zeitspanne, die ein genormtes Stoffläppchen benötigt, um nach dem Eintauchen in die Netzmittellösung vollständig benetzt zu werden und abzusinken.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Schäum- und Netzversuche als Mittelwert von jeweils fünf Bestimmungen dargestellt:

Produkt aus Beispiel	Schaumvolumen (ml)		3 Min.	5 Min.	Netzzeit (s)
	0 Min.	1 Min.			
1.2.1	300	170	60	18	91
1.2.2	300	180	100	20	28
1.2.3	200	145	10	0	93
1.2.4	190	130	10	0	180
1.2.5	300	170	60	25	32
1.2.6	10	10	8	8	300
1.2.7	230	170	110	40	13
2.2	300	200	150	75	200
3.2	300	200	190	150	261
4.2	300	200	150	100	300

- Leerseite -



### Hair-care preparations

This invention relates to hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers.

After washing, dyeing or permanent waving, hair often shows unsatisfactory wet and dry combability, in addition to which the curl retention capacity of dry hair is inadequate. To remedy this drawback, either appropriate components have to be added to the hair treatment preparations or the hair has to be subsequently subjected to a separate treatment with these substances which, for this purpose, are normally formulated as a rinse.

Polymeric compounds are frequently used as active substances of the type in question to improve the properties of hair.


Although cationic polymers, such as for example the cellulose derivatives known from US-PSS 3,816,616 and 3,472,840, are capable of distinctly improving wet combability, they only develop unsatisfactory hair-setting and style-holding effects.

The use of zwitterionic polymers containing anionic groups, mostly carboxyl groups, and quaternary ammonium groups in the molecule in hair-treatment preparations is also known. For example, DE-OS 21 50 557 describes the use of polymers of zwitterionic monomers in hair-setting preparations. The use of copolymers of dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic acid and methyl methacrylate in hair-setting lotions and shampoos is also known from DE-OS 28 17 369.

These known zwitterionic polymers in hair-treatment and hair-setting preparations have the disadvantage, particularly in formulations with anionic surfactants, that their hair-conditioning and hair-setting properties are gradually lost in the event of prolonged storage. Accord-

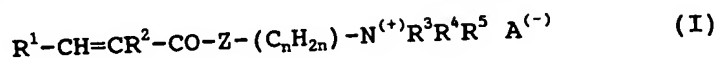
ingly, it was proposed in DE-OS 37 08 451 to use zwitter-  
ionic polymers consisting of 30 to 70% monomers containing  
quaternary ammonium groups, 10 to 30% monomeric olefinical-  
ly unsaturated carboxylic acids, 10 to 30% monomeric  
5 olefinically unsaturated carboxylic acid esters and 0 to  
40% monomers containing tertiary amino groups. These  
polymers are highly compatible with anionic and cationic  
surfactants and have good hair-conditioning and style-  
holding properties.

10 Although, therefore, suitable polymers are available  
for obtaining the desired effects on the hair, these  
polymers are made up of at least 3 or 4 monomers. Accord-  
ingly, there is still a need for polymers which, for  
comparable properties, are less complex in structure, i.e.  
15 can be synthesized from a smaller number of different  
monomers.

It has now surprisingly been found that certain  
20  zwitterionic polymers of monomers containing quaternary  
ammonium groups and monomeric carboxylic acids have wet-  
combability-improving, hair-conditioning and style-holding  
properties which, hitherto, have only been achieved with  
polymers of a larger number of different monomers. In  
addition, it is possible with these polymers to formulate  
hair-treatment preparations based on anionic and/or amphi-  
25 teric surfactants which, on the basis of their effect on  
the wet combability of hair, correspond in their perform-  
ance level to known cationic rinses.

Accordingly, the present invention relates to water-  
based hair-treatment preparations containing zwitterionic  
30 polymers, characterized in that the zwitterionic polymers  
are essentially made up of

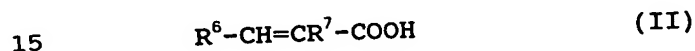
- A) monomers containing quaternary ammonium groups corre-  
sponding to general formula (I)



5 in which  $R^1$  and  $R^2$  independently of one another represent hydrogen or a methyl group and  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  independently of one another represent  $C_{1-4}$  alkyl groups,  $Z$  is an NH group or an oxygen atom,  $n$  is an integer of 2 to 5 and  $A^{(-)}$  is the anion of an organic or inorganic acid

10 and

B) monomeric carboxylic acids corresponding to general formula (II)



in which  $R^6$  and  $R^7$  independently of one another are hydrogen or methyl groups.

20 Suitable starting monomers are, for example, dimethylaminoethyl acrylamide, dimethylaminoethyl methacrylamide, dimethylaminopropyl acrylamide, dimethylaminopropyl methacrylamide and diethylaminoethyl acrylamide in cases where  $Z$  is an NH group or dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl acrylate in cases where  $Z$  is an oxygen atom.

25 The monomers mentioned are prepared by known methods of the type described, for example, in US-PS 3,878,247, DE-PS 28 19 735, DE-PS 28 36 520, DE-PS 34 02 599 or CH-PS 464 891.

30 The monomers containing a tertiary amino group are then quaternized in known manner, methyl chloride, dimethyl sulfate or diethyl sulfate being particularly suitable alkylating reagents. The quaternization reaction may take place in aqueous solution or in a solvent. Suitable

35

processes are described, for example, in DE-OS 33 30 326, DE-OS 25 37 378 or DE-OS 32 44 274.

It is of advantage to use monomers corresponding to formula (I) which are derivatives of acrylamide or methacrylamide. Other preferred monomers are those which contain halide, methoxysulfate or ethoxysulfate ions as counterions. Monomers of formula (I), in which  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  are methyl groups, are also preferred.

Acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride is a particularly preferred monomer of formula (I).

Suitable monomeric carboxylic acids corresponding to formula (II) are acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid and 2-methyl crotonic acid. Acrylic acid or methacrylic acid are preferred, acrylic acid being particularly preferred.

The zwitterionic polymers according to the invention are prepared from monomers corresponding to formulae (I) and (II) by polymerization processes known *per se*. The polymerization may be carried out either in aqueous solution or in aqueous/alcoholic solution. The alcohols used are  $C_{1-4}$  alcohols, preferably isopropanol, which simultaneously act as polymerization regulators. However, other components may be added to the monomer solution as regulators, including for example formic acid or mercaptans, such as thioethanol and thioglycolic acid. The polymerization is initiated by radical-forming compounds. Redox systems and/or thermally decomposing radical formers of the azo compound type, such as for example azoisobutyronitrile, azo-bis-(cyanopentanoic acid) or azo-bis-(amidinopropane)-dihydrochloride, may be used for this purpose. Suitable redox systems are, for example, combinations of hydrogen peroxide, potassium or ammonium peroxodisulfate and tertiary butyl hydroperoxide with sodium sulfite, sodium dithionite or hydroxylamine hydrochloride as reducing component.

The polymerization may be carried out isothermally or under adiabatic conditions, the reaction temperature being variable over the range from 20 to 200°C, depending on the concentrations used, through the heat of polymerization released. The reaction may have to be carried out under the excess pressure spontaneously established. The reaction temperature is preferably in the range from 20 to 100°C.

The pH value during the copolymerization may vary over a wide range. Polymerization is advantageously carried out at low pH values, although it may also be carried out at pH values above the neutral point. On completion of polymerization, the reaction mixture is adjusted to a pH value of 5 to 10 and preferably 6 to 8 with an aqueous base, for example sodium hydroxide, potassium hydroxide or ammonia. Further particulars of the polymerization process can be found in the Examples.

Polymers in which the monomers of formula (I) were present in an excess over the monomers of formula (II) have proved to be particularly effective. In a preferred embodiment of the invention, therefore, the polymers used consist of monomers corresponding to formula (I) and monomers corresponding to formula (II) in a molar ratio of 60:40 to 95:5 and, more particularly, 75:25 to 95:5.

The zwitterionic polymers mentioned are preferably present in the preparations according to the invention in quantities of 0.1 to 10% by weight, based on the preparation as a whole. The polymers are very effective in improving wet combability, even in low concentrations. By contrast, their hair-conditioning and hair-setting effects in most cases are only developed in concentrations above about 1% by weight. Accordingly, it is particularly preferred to use the polymers in quantities of about 1 to 5% by weight.

The zwitterionic polymers according to the invention

are preferably used in water-based preparations containing surface-active compounds. Preferred surface-active compounds are anionic, zwitterionic, amphoteric and/or non-ionic surfactants.

- 5        Suitable anionic surfactants for the hair-treatment preparations according to the invention are any anionic surface-active compounds suitable for use on the human body. They are characterized by a water-solubilizing anionic group such as, for example, a carboxylate, sulfate, 10        sulfonate or phosphate group and a lipophilic alkyl group containing about 10 to 22 carbon atoms. In addition, glycol ether or polyglycol ether groups, ester, ether and amide groups and also hydroxyl groups may be present in the molecule. Examples of suitable anionic surfactants are the 15        sodium, potassium and ammonium salts and the mono-, di- and trialkanolammonium salts - containing 2 or 3 carbon atoms in the alkanol group - of
- linear fatty acids containing 10 to 22 carbon atoms (soaps),
  - 20        -        ether carboxylic acids corresponding to the formula  $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in which R is a linear  $C_{10-22}$  alkyl group and  $x = 0$  or 1 to 10,
  - acyl sarcosides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
  - 25        -        acyl taurides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
  - acyl isethionates containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
  - sulfosuccinic acid mono- and dialkyl esters containing 30        8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and sulfosuccinic acid monoalkyl polyethoxyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 to 6 ethoxyl groups.
  - linear alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon 35        atoms,

WO 91/03229

- linear  $\alpha$ -olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,
- $\alpha$ -sulfofatty acid methyl esters of fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms,
- 5 - alkylsulfates and alkyl polyglycol ether sulfates corresponding to the formula  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$ , in which R is a preferably linear alkyl group containing 10 to 18 carbon atoms and  $x = 0$  or 1 to 12,
- mixtures of surface-active hydroxysulfonates according to DE-OS 37 25 030,
- 10 - sulfated hydroxyalkyl polyethylene and/or hydroxy-alkylene propylene glycol ethers according to DE-OS 37 23 254,
- esters of tartaric acid and citric acid with alcohols which are adducts of about 2 to 15 molecules ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms.
- 15 Preferred anionic surfactants are alkyl sulfates and alkyl polyglycol ether sulfates containing 10 to 18 carbon atoms in the alkyl group and up to 12 glycol ether groups in the molecule.
- 20

Zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one  $-COO^{(-)}$  or  $-SO_3^{(-)}$  group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example coconut oil alkyl N,N-dimethyl ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example coconut oil acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and also coconut oil acylaminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate.

Amphoteric surfactants are understood to be surface-active compounds which, in addition to a  $C_{8-18}$  alkyl or acyl

35

group, contain at least one free amino group and at least one -COOH- or -SO<sub>3</sub>H- group in the molecule and which are capable of forming inner salts. Examples of suitable amphoteric surfactants are N-alkyl glycines, N-alkylamino-propionic acids, N-alkylaminobutyric acids, N-alkyliminodi-  
5 propionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkylamino-propionic acids and alkylaminoacetic acids containing about 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group.

10 Nonionic surfactants are, above all, the adducts of 2 to 20 mol ethylene oxide with preferably linear alcohols containing 12 to 18 carbon atoms, with alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group, with fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms, with fatty acid  
15 partial glycerides, with fatty acid sorbitan partial esters, with fatty alkanolamides and with methyl glucoside fatty acid esters. Other suitable nonionic surfactants are alkyl(oligo)glycosides, alkylamine oxide surfactants and fatty acid alkanolamides.

20 Cationic surfactants may also be present in the preparations according to the invention providing they are compatible with the other components, for example anionic surfactants. Such cationic surfactants are known, for example, from DE-OS 34 42 175.

25 The preparations according to the invention preferably contain surface-active compounds in quantities of 0.1 to 40% by weight, based on the preparation as a whole.

By virtue of their favorable hair-conditioning and hair-setting properties and their compatibility with the  
30 substances typically used in hair-treatment preparations, the zwitterionic polymers according to the invention are suitable as setting and hair-conditioning components in any standard water-based hair-washing and hair-care preparations, such as for example shampoos, after-rinses, hair  
35 setting lotions, hair setting gels and water-based color-



ing, permanent-wave and permanent-wave fixing preparations.

Accordingly, the water-based hair-washing and hair-care preparations according to the invention may contain any standard auxiliaries and additives for the particular application envisaged in addition to the compulsory zwitterionic polymers.

For hair rinses, such auxiliaries and additives are, for example, cationic surfactants, more particularly surface-active quaternary ammonium salts, fatty alcohols containing 12 to 22 carbon atoms, fatty acid partial glycerides, cosmetic oil and fatty components and water-soluble polymers having a thickening effect. For hair setting lotions and hair setting gels, the auxiliaries and additives in question are, for example, cationic surfactants, cationic, nonionic or anionic polymers and lower alcohols. Hair-dyeing preparations contain substantive dyes or oxidation dye precursors, anionic or nonionic surfactants, ammonia or alkanolamines and, optionally, antioxidants. Permanent-wave fixing preparations contain an oxidizing agent, for example  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2$  adducts or potassium bromate, and also anionic or nonionic surfactants.

The preparations according to the invention preferably have a pH value of 4 to 10 and, more preferably, 5 to 9.

The following Examples are intended to illustrate the invention without limiting it in any way.

#### Examples

1. Preparation of a polymer of acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and acrylic acid in a molar ratio of 3:1 (polymer P1).  
201.17 kg water, 89.59 kg of a 60% by weight aqueous solution of acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and 6.25 kg acrylic acid were introduced into a reactor

equipped with an impeller stirrer, a heating and cooling system, a reflux condenser and a temperature measuring instrument. A pH value of 3.4 was spontaneously established. The solution was purged with nitrogen and then heated to 60°C. Solutions of 0.06 kg azo-bis-(amidinopropane)-dihydrochloride in 1.00 kg water, 0.024 kg potassium peroxodisulfate in 1,000 kg water and 0.012 kg sodium disulfite in 1,000 kg water were then successively added to the mixture with stirring. Only slight heating occurred. The reaction mixture was heated to 80 - 85°C and kept at that temperature for 4 hours. The polymerization was then terminated. The viscous solution was cooled to 30-40°C and neutralized with 5,000 kg 45% aqueous sodium hydroxide.

The clear colorless polymer solution had the following characteristic data: pH value 6.9, dry matter 20%, product viscosity 13,800 mPa·s, intrinsic viscosity 220 ml/g (in 10% NaCl solution).

## 2. Applications Examples

### 2.1. Hair rinse No. 1

Components	% by weight
Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
Coconut oil acyl(C <sub>12-18</sub> )aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	1.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
Water	ad 100

The rinse is in the form of a cloudy solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good. No adverse effect on the hair or static charging of the hair was observed.

## 2.2 Hair rinse No. 2

Components		% by weight
5	Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3 EO) glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
	Dehyton® AB 30 <sup>1</sup>	1.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100
10	<sup>1</sup> Fatty amine derivative of betaine structure, approx. 30% active substance in water, CTFA name: coco-betaine (HENKEL)	

15 The rinse is in the form of a cloudy solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good.

## 2.3 Hair rinse No. 3

Components		% by weight
25	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl poly(3 EO)glycol ether, disodium salt (40% active substance in water, CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	0.9
	Texapon® K14 S spez. <sup>2</sup>	1.2
	Dehyton® AB 30	1.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100
30	<sup>2</sup> Sodium lauryl myristyl ether sulfate, approx. 30% active substance in water (HENKEL)	

35 The wet combability of hair treated with this rinse was good to very good.

## 2.4 Hair rinse No. 4

Components		% by weight
5	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl poly(3 EO)glycol ether, di-sodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	1.0
	Dehyton® AB 30	7.5
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
		ad 100
	10 Water	

The rinse is present in the form of an almost clear solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good.

15

## 2.5 Hair rinse No. 5

Components		% by weight
20	C <sub>16-18</sub> fatty alcohol	3.0
	Coconut oil acyl(C <sub>12-18</sub> )aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	8.0
	Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
25	Water	ad 100

To prepare this hair rinse, the mixture of surfactants and polymer was introduced into the molten fat phase and emulsified therein. The wet combability of hair treated with this rinse was excellent.

30

## 2.6 Hair shampoo No. 1

Components		% by weight
35	Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	50.0
	Coconut oil acyl(C <sub>12-18</sub> )aminopropyl di-	

methyl glycine, 30% aqueous solution	10.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
Water	ad 100

5           The wet combability of hair shampooed with this preparation was excellent.

## 2.7 Hair shampoo No. 2

		% by weight
10	Components	
	Fatty alcohol (C <sub>12-14</sub> ) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	45.0
	Coconut oil acyl(C <sub>12-18</sub> )aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	15.0
15	Akypo® RLM 100 NV <sup>3</sup>	5.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
	Water	ad 100

20           <sup>3</sup>   Aqueous solution of C<sub>12-14</sub> alkyl-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-COONa, 22% active substance (CHEM-Y)

This shampoo not only freed the hair from soil and grease, it also had a distinct conditioning effect on wet hair and left dry hair with body and volume.

25           To quantify the effect obtained by the polymer, a 15 cm long strand of hair (2 g) was wound onto a glass tube having a external diameter of 1.7 cm, fixed and treated with 0.2 g of the shampoo. The hair strand was then rinsed with water and dried. A measure of the stability of the

30           curl obtained after withdrawal of the glass rod is the curl retention value. The curl retention value is defined as  $[(1-l_x)/(1-l_0)] * 100\%$  where  $l$  is the length of the hair strand (15 cm),  $l_0$  is the length of the hair curl immediately after drying and  $l_x$  is the length of the hair curl after

35           storage for 48 h under constant conditions (30°C/40% relative air humidity) in a drying cabinet. The curls

treated with the shampoo according to the invention had a curl retention value of 94.7% whereas curls treated with a similar shampoo to which polymer P1 had not been added showed a curl retention of only 87.1%.

5

## 2.8 Hair shampoo No. 3

Components		% by weight
Texapon® K14 S spez.		15.0
10	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	12.0
15	Ethoxylated (9 EO) palm kernel oil fatty acid	1.0
	Alkyl glucoside APG-600	4.0
	Dehyton® CB <sup>5</sup>	9.7
	Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
	Water	ad 100
20	4 Aqueous solution of RO(Z) <sub>x</sub> with Z = glucose, x = 1.4 and R = n-alkyl(C <sub>12-14</sub> ), (50% active substance) (HORIZON)	
25	5 Aqueous solution of a fatty amine derivative of betaine structure, CTFA name: coco-betaine (approx. 31% active substance, approx. 6.5% NaCl) (HENKEL)	

The shampoo is clear and colorless. This shampoo had an excellent conditioning effect on the hair.

30

## 2.9 Hair shampoo No. 4

Components		% by weight
35	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	12.0
	Ethoxylated (9 EO) palm kernel oil fatty	

	acid	1.0
	Dehyton® CB	10.0
	Eucarol® TA <sup>6</sup>	20.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	1.2
5	Water	ad 100

<sup>6</sup> Aqueous solution of sodium laureth-7-tartrate, 25% active substance (ROL)

10 This clear shampoo was distinguished in particular by an excellent conditioning effect coupled with a good cleaning effect.

#### 2.10 Hair shampoo No. 5

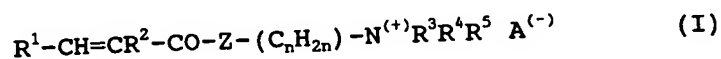
15	Components	% by weight
	Sulfosuccinic acid semiester based on a C <sub>12-14</sub> alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	15.0
20	Dehyton® CB	12.0
	Alkyl glucoside APG-600	4.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	1.2
	Water	ad 100

25 This clear shampoo left the shampooed hair with very good wet combability.

## CLAIMS

1. Water-based hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers, characterized in that the zwitterionic polymers are essentially made up of

- 5 A) monomers containing quaternary ammonium groups corresponding to general formula (I)



10 in which  $R^1$  and  $R^2$  independently of one another represent hydrogen or a methyl group and  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  independently of one another represent  $C_{1-4}$  alkyl groups, Z is an NH group or an oxygen atom, n is an integer of 2 to 5 and  $A^{(-)}$  is the anion of an organic or inorganic acid

and

- 20 B) monomeric carboxylic acids corresponding to general formula (II)



25 in which  $R^6$  and  $R^7$  independently of one another are hydrogen or methyl groups.

30 2. Preparations as claimed in claim 1, characterized in that the zwitterionic polymers consist of monomers of type (A) and monomers of type (B) in a molar ratio of 60:40 to 95:5 and, more particularly, 75:25 to 95:5.

35 3. Preparations as claimed in claim 1 or 2, characterized in that, in the monomers of type (A),  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  are methyl groups, Z is an NH group and  $A^{(-)}$  is a halide, methoxysulfate or ethoxysulfate ion.



4. Preparations as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the monomer of type (A) is acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride.
5. Preparations as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the monomer of type (B) is acrylic acid.
6. Preparations as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that they contain the zwitterionic polymers in quantities of 0.1 to 10% by weight and more particularly in quantities of 1 to 5% by weight, based on the preparation as a whole.
7. Preparations as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that they contain at least one surface-active compound selected from the group of anionic, zwitterionic, amphoteric and nonionic surfactants.
8. Preparations as claimed in claim 7, characterized in that they contain the surface-active compounds in quantities of 0.1 to 40% by weight, based on the preparation as a whole.
9. Preparations as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that they have a pH value of 4 to 10 and, more particularly, 5 to 9.
10. Preparations as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that they are formulated as shampoos or rinses.
11. The use of the preparations claimed in any of claims 1 to 10 for the treatment of hair.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
EP 00/06159

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1901500 A		CS 150969 B FR 2000296 A GB 1223402 A	17-09-1973 05-09-1969 24-02-1971
DE 2613425 A	13-10-1977	NONE	
DE 1083459 B		NONE	
FR 2156250 A	25-05-1973	GB 1392037 A BE 790013 A CH 578600 A DE 2250083 A ES 407541 A IT 968716 B JP 48047529 A NL 7213787 A US 3926946 A	23-04-1975 12-04-1973 13-08-1976 28-06-1973 01-11-1975 20-03-1974 06-07-1973 16-04-1973 16-12-1975

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/06159

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7: C09B51/00 C09B1/28 C09B1/30 C09B69/00 A61K7/13 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7: C09B A61K  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 15 69 819 A (L'OREAL) 01 October 1970 (01.10.70) cited in the application page 1, last paragraph – page 2, paragraph 1; example 9	1-12
Y	FR 2 456 764 A (OREAL) 12 December 1980 (12.12.80) page 2, line 35 – page 3, line 24; example	1-12
A	WO 99 20234 A (L'OREAL) 29 April 1999 (29.04.99) the whole document	1-12
A	FR 2 282 456 A (HOECHST AG) 19 March 1976 (19.03.76) page 2, line 10 – line 28	1,2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 6. November 2000		Date of mailing of the international search report 30.11.00
Name and mailing address of the ISA/  S.P.T.O. Facsimile No.		Authorized officer   Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
P 00/06159

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 16 177 A (HENKEL KGAA) 21 November 1991 (21.11.91) abstract	2
A	DE 19 01 500 A (TOMS RIVER CHEMICAL CORP.) 04 September 1969 (04.09.69) the whole document	1
A	DE 26 13 425 A (HOECHST AG) 13 October 1977 (13.10.77) the whole document	1
A	DE 10 83 459 B (SANDOZ) Example 14	1
A	FR 2 156 250 A (ICI LTD) 25 May 1973 (25.05.73) the whole document	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP00/06159

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims: it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continued from field I.2

The patent claims concerned, nos. ...1-12..... relate to a disproportionately large number of possible compounds, only a small proportion of which are supported by the description within the meaning of PCT Art. 6 and/or are disclosed in the patent application within the meaning of PCT Art. 5. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the necessary disclosure to the extent that a meaningful search covering the entire scope of protection sought seems impossible. The search therefore focused on the parts of the patent claims that appear to be supported and disclosed within the above meaning, i.e., those parts relating to compounds containing a nitro- or anthraquinone part.

The applicant is advised that patent claims relating to inventions for which no international search has been produced cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). As a general rule, the EPO in its capacity as the authority entrusted with the task of carrying out an international preliminary examination will not conduct a preliminary examination for subjects in respect of which no search has been provided. This also applies to cases where the patent claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or to cases where the applicant presents new patent claims in the course of the PCT Chapter II procedure.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/EP 00/06159**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1569819	A	01-10-1970	LU 51630 A 14-03-1968
			AT 279054 B 25-02-1970
			BE 701743 A 24-01-1968
			BE 701744 A 24-01-1968
			DE 1569820 A 05-11-1970
			FR 1540423 A
			FR 1540998 A
			GB 1199641 A 22-07-1970
			LU 54037 A 24-03-1969
			LU 54049 A 24-03-1969
			NL 131592 C
			NL 131593 C
			NL 6710232 A 26-01-1968
			NL 6710234 A 26-01-1968
			SE 327254 B 17-08-1970
			US 3817698 A 18-06-1974
			AT 279055 B 25-02-1970
			AT 277413 B 29-12-1969
FR 2456764	A	12-12-1980	NONE
WO 9920234	A	29-04-1999	AU 9447398 A 10-05-1999
			BR 9806825 A 25-04-2000
			CN 1248160 T 22-03-2000
			EP 0971682 A 19-01-2000
			PL 334230 A 14-02-2000
FR 2282456	A	19-03-1976	DE 2440206 A 04-03-1976
			DE 2515997 A 21-10-1976
			AR 205582 A 14-05-1976
			BE 832686 A 23-02-1976
			BR 7505379 A 03-08-1976
			CH 606329 A 31-10-1978
			GB 1468478 A 30-03-1977
			IT 1046427 B 30-06-1980
			JP 51047023 A 22-04-1976
			NL 7509754 A 24-02-1976
DE 4016177	A	21-11-1991	AT 124252 T 15-07-1995
			CS 9101476 A 19-02-1992
			DE 59105887 D 03-08-1995
			DK 530229 T 06-11-1995
			WO 9117739 A 28-11-1991
			EP 0530229 A 10-03-1993
			ES 2073754 T 16-08-1995
			FI 925241 A 18-11-1992
			HU 62451 A 28-05-1993
			HU 213250 B 28-04-1997
			JP 2996724 B 11-01-2000
			KR 175948 B 20-03-1999
			NO 180566 B 03-02-1997
			PL 166189 B 28-04-1995
			SK 278595 B 05-11-1997
DE 1901500	A	04-09-1969	US 3821200 A 28-06-1974
			BE 726685 A 09-07-1969
			CH 30869 A 15-07-1970
			CH 501770 B 15-01-1971